

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off en l ungsschrift
⑪ DE 3801535 A1

⑦ Aktenzeichen: P 38 01 535 8
⑦ Anmeldetag: 20. 1. 68
④ Offenlegungstag: 28. 7. 68

⑤ Int. Cl. 3:
C 01 B 33/12
C 01 B 33/28
B 01 J 20/10
B 01 J 20/30
A 61 K 7/00
// B 01 J 20/16,
B 01 D 15/08,
A 01 N 25/08
(C 08 K 3/36,
7:18) C 04 B 35/10,
35/14, H 01 B 1/24,
G 01 N 23/20

DE 3801535 A1

③ Unionspriorität: ③ ③ ③
20.01.87 JP P 8915/87

⑦ Anmelder:
Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., Tokio/Tokyo,
JP

⑦ Vertreter:
Diehl, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8000 München;
Glasser, J., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Hittl, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Burger, E., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦ Erfinder:

Nakazawa, Tadahisa, Tokio/Tokyo, JP; Ogawa,
Masahide, Abo, Kiyoshi; Suzuki, Kazuhiko, Shibata,
Niigata, JP; Tokita, Takashi; Ito, Toshio, Niigata, JP

④ Kugelförmige Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen und Verfahren zu ihrer Herstellung

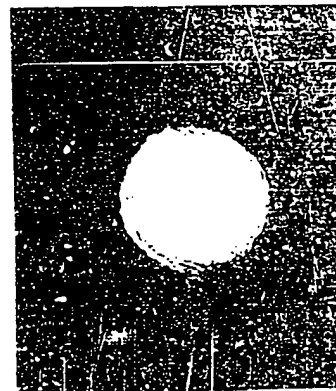
Angegeben werden kugelförmige Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen, die sich zum Beispiel als leicht dispergierbare Füllstoffe für Harze oder Trägerstoffe für andere chemische Substanzen eignen. Die Teilchen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid zusammengesetzt sind, das aus röntgendiffraktometrisch im wesentlichen amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid besteht, wobei einzelne Teilchen eine definierte Kugelform (A) durch die allgemeine Formel I

$$A = r_1 \cdot r_2^{1/2} / r_1$$

ausgedrückt wird, worin r_1 den Umkreisradius und r_2 den Inkreisradius des Profils des entsprechenden Teilchens in einer elektronenmikroskopischen Photographie davon bedeuten, und A im Bereich von 0,90 bis 1 liegt, der Kurbungsgrad (B) durch die allgemeine Formel II

$$B = \Delta t / r_1 \cdot 100$$

ausgedrückt wird, worin Δt den Abstand in radialer Richtung zwischen der Spitze und dem Tal der Kerben auf dem Teilchenprofil in der elektronenmikroskopischen Photographie bedeutet und r_1 die vorstehende Bedeutung hat, und B im Bereich von 1 bis 10% liegt, sowie die elektronenmikroskopisch bestimmte Primärteilchengröße ($2r_1$) im Bereich von



1:10,000

(1 µm)

DE 3801535 A1

Patentansprüche

1. Kugelförmige Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus röntgendiffraktometrisch im wesentlichen amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bestehen, wobei einzelne Teilchen eine definierte Kugelgestalt und eine eingekerbte Oberfläche aufweisen, die Kreisform (A) durch die allgemeine Formel I

$$A = \frac{\sqrt{r_1^2 - r_2^2}}{r_1} \quad (I)$$

ausgedrückt wird, worin r_1 den Umkreisradius und r_2 den Inkreisradius des Profils des entsprechenden Teilchens in einer elektronenmikroskopischen Photographie davon bedeuten, und A im Bereich von 0,90 bis 1 liegt, der Kerbungsgrad (B) durch die allgemeine Formel II

$$B = \frac{\Delta t}{r_1} \cdot 100 \quad (II)$$

ausgedrückt wird, worin Δt den Abstand in radialer Richtung zwischen der Spitze und dem Tal der Kerben in dem Teilchenprofil in der elektronenmikroskopischen Photographie bedeutet und r_1 die vorstehende Bedeutung hat, und B im Bereich von 1 bis 10% liegt, sowie die elektronenmikroskopisch bestimmte Primärteilchengröße ($2r_1$) im Bereich von 0,1 bis 20 μm liegt.

2. Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Standardabweichung der Primärteilchengröße kleiner als 0,85 ist.

3. Teilchen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Schüttdichte 0,2 bis 1,2 g/ml beträgt.

4. Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre spezifische Oberfläche (BET) kleiner als 400 m^2/g ist.

5. Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 60 bis 99,99 Gew.-% SiO_2 , 0 bis 15 Gew.-% Al_2O_3 , 0 bis 4 Gew.-% Na_2O und weniger als 15 Gew.-% Komponenten, die einen Glühverlust verursachen, zusammengesetzt sind.

6. Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert einer die Teilchen enthaltenden wäßrigen Dispersion mit einer Feststoffkonzentration von 1 Gew.-% bei 4,0 bis 10 liegt.

7. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 6 bis 30 und einen Na_2O -Gehalt von weniger als 2,0 Gew.-% und eine Feuchtigkeitsabsorption von weniger als 13 Gew.-% beim Lagern der Teilchen in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% während 24 h.

8. Siliciumdioxid-Teilchen nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen SiO_2 -Gehalt von mindestens 85 Gew.-% und eine Feuchtigkeitsabsorption von 5 bis 25 Gew.-% beim Lagern der Teilchen in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% während 24 h.

9. Füllstoff für ein Polymer, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Teilchen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Füllstoff für Kosmetika, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Teilchen gemäß Anspruch 8.

11. Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, dadurch gekennzeichnet, daß Zeolith-Teilchen mit einer Röntgenbeugung entsprechend einem Zeolith des Typs P hergestellt werden, wobei einzelne Teilchen insgesamt eine definierte Kugelgestalt und eine eingekerbte Oberfläche aufweisen, und daß die Zeolith-Teilchen einer ein- oder mehrstufigen Säurebehandlung unterworfen werden, um die Natriumkomponente oder die Natrium- und die Aluminiumoxidkomponente ausreichend abzutrennen und den Zeolith amorph zu machen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft kugelförmige Teilchen aus amorphem Silicium- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid mit einer neuen Gestalt als Feststoff sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Kugelförmige Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid werden in großem Umfang als Füllstoffe für verschiedenen Folien oder Harze und Kautschuke, als Füllstoffe für Kosmetika, als Träger für Duftstoffe und sonstige Chemikalien, als Chromatographie-Füllstoffe und für andere Zwecke eingesetzt.

Kugelförmiges amorphes Siliciumdioxid wurde nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein Siliciumdioxid-Hydrosol versprüht wird oder ein entsprechender Sprühstrahl zusätzlich auf eine Flüssigkeit auftritt. In anderen Verfahren wird eine organische Kieselsäure hydrolysiert oder ein glaskeramisches Material in eine Kugelform überführt und gesintert.

Jedoch haben die nach diesem Verfahren hergestellten Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen eine relativ große Primärteilchengröße und eine breite Teilchengrößenverteilung. Deshalb besteht ein großes Bedürfnis an der Entwicklung solcher Teilchen mit einer kleinen Primärteilchengröße und einer engen Teilchengrößenverteilung.

Wenn solche kugelförmigen Teilchen als Füllstoff für ein Harz eingesetzt werden, müssen die Dispergierbarkeit der Teilchen in dem Harz und ihre Verträglichkeit damit in Betracht gezogen werden. Wenn beispielsweise ein Harz, in das kugelförmige Teilchen eingearbeitet worden sind, in eine Folie oder ähnliches überführt und diese dann gereckt wird, entsteht oft das Problem der Bildung von Poren zwischen dem Harz und den Füllstoff-

teilchen.

Der Erfindung liegt daher hauptsächlich die Aufgabe zugrunde, Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid mit einer neuen Gestalt als Feststoff anzugeben, bei denen die Primärteilchengröße klein ist sowie die Teilchen eine definierte Kugelgestalt und eine eingekerbte Oberfläche aufweisen. Außerdem besteht die Aufgabe darin, ein Verfahren zur Herstellung dieser Teilchen zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe besteht in der Angabe von aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bestehenden Teilchen, die hervorragend in Harzen dispergierbar und damit verträglich sind und sicherstellen, daß bei verschiedenen Verarbeitungsweisen zwischen den Teilchen und den Harzen keine Poren gebildet werden.

Ferner besteht eine Aufgabe darin, Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bereitzustellen, die sich wegen auf ihrer Oberfläche gebildeter Kerben in besonders guter Weise als Träger für z. B. Duftstoffe und andere chemische Substanzen eignen.

Diese Aufgabenstellungen löst die Erfindung durch kugelförmige Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie aus Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid bestehen, das jeweils röntgendiffraktometrisch im wesentlichen amorph ist, wobei einzelne Teilchen eine definierte Kugelgestalt und eine eingekerbte Oberfläche aufweisen, die Kreisform (A) durch die allgemeine Formel I

$$A = \frac{\sqrt{r_1 \cdot r_2}}{r_1} \quad (I)$$

ausgedrückt wird, worin r_1 den Umkreisradius und r_2 den Inkreisradius (Radius des einbeschriebenen Kreises) des Profils des entsprechenden Teilchens in einer elektronenmikroskopischen Photographie davon bedeuten, und A im Bereich von 0,90 bis 1 liegt, der Kerbungsgrad (B) durch die allgemeine Formel II

$$B = \frac{\Delta t}{r_1} \cdot 100 \quad (II)$$

ausgedrückt wird, worin Δt für den Abstand (Tiefe) in radialer Richtung zwischen der Spitze und dem Tal der Kerben im Profil des entsprechenden Teilchens in der elektronenmikroskopischen Photographie darstellt und r_1 die vorstehende Bedeutung hat, und B im Bereich von 1 bis 10% liegt, sowie die elektronenmikroskopisch bestimmte Primärteilchengröße ($2r_1$) im Bereich von 0,1 bis 20 μm liegt.

Die vorgenannte Aufgabenstellung wird weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Zeolith-Teilchen mit einer Röntgenbeugung gemäß einem Zeolith des Typs P synthetisiert werden, wobei einzelne Teilchen insgesamt eine Kugelgestalt und eine eingekerbte Oberfläche aufweisen, sowie die Zeolith-Teilchen einer ein- oder mehrstufigen Säurebehandlung unterworfen werden, um die Natriumkomponente oder die Natrium- und die Aluminiumoxidkomponente ausreichend abzutrennen und den Zeolith amorph zu machen.

Die Erfindung wird durch die Zeichnung erläutert. Es zeigt

Fig. 1, 2 und 3 elektronenmikroskopische Photographien von Siliciumdioxid-Teilchen, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen und Teilchen eines Zeoliths vom Typ P;

Fig. 4, 5 und 6 Röntgenbeugungsmuster von amorphen Siliciumdioxid-Teilchen, amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen und Teilchen eines Zeoliths vom Typ P;

Fig. 7 die Projektion des Umfangsprofils eines Teilchens gemäß der Elektronenmikroskopmethode, wobei r_1 den Radius des Umkreises 1 und r_2 den Inkreis 2 bedeuten sowie eine Spitze 3 und ein Tal 4 in radialer Richtung der Kerben im Umfangsprofil des Teilchens dargestellt sind;

Fig. 8 ein Histogramm der Größenverteilung der kugelförmigen Siliciumdioxid-Teilchen; sowie
Fig. 9, 10 und 11 elektronenmikroskopische Photographien von kugelförmigen Teilchen mit Korngrößen von 1,2 μm , 6,0 μm und 0,8 μm .

Erfindungsgemäß ist es gelungen, Zeolith-Teilchen herzustellen, die ein Röntgenbeugungsmuster gemäß einem Zeolith des Typs P sowie insgesamt eine definierte Kugelgestalt und eine eingekerbte rauhe Oberfläche aufweisen. Es wurde gefunden, daß beim Behandeln solcher Zeolith-Teilchen mit Säure, um die Natriumkomponente oder die Natrium- oder die Aluminiumoxidkomponente abzutrennen, kugelförmige Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid erhalten werden können.

Die erfindungsgemäßen kugelförmigen Teilchen zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, daß sie trotz ihrer Zusammensetzung aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid eine definierte Kugelgestalt und eingekerbte Oberflächen haben.

Fig. 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Photographie mit 10 000facher Vergrößerung eines erfindungsgemäßen amorphem Siliciumdioxid-Teilchens. Fig. 2 zeigt eine elektronenmikroskopische Photographie mit 10 000facher Vergrößerung von erfindungsgemäßen amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen. Fig. 3 ist eine elektronenmikroskopische Photographie mit 10 000facher Vergrößerung von als Ausgangsstoff eingesetzten Teilchen eines Zeoliths des Typs P.

Aus diesen elektronenmikroskopischen Photographien sind überraschende Merkmale der vorliegenden Erfindung ersichtlich. Es zeigt sich nämlich, daß die erfindungsgemäßen Teilchen eine Kugelschicht aufweisen, die insgesamt der wahren Kugelform sowie der Form eines Zeoliths vom Typ P ähnelt, und daß die Teilchen eine eingekerbte bzw. eine mit Erhebung und Vertiefungen versehene Oberfläche aufweisen.

Fig. 4 zeigt ein Röntgenbeugungsmuster (Cu- α) von kugelförmigen amorphen Siliciumdioxid-Teilchen gemäß

Fig. 1. In Fig. 5 ist ein Röntgenbeugungsmuster von kugelförmigen amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen gemäß Fig. 2 dargestellt. Aus Fig. 6 ist ein Röntgenbeugungsmuster von Teilchen eines Zeoliths des Typs P gemäß Fig. 3 ersichtlich. Aus diesen Röntgenbeugungsmustern ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Feststoffteilchen eine ähnliche Struktur wie ein Zeolith des Typs P haben, jedoch röntgendiffraktometrisch amorph und insoweit von einem Zeolith des Typs P verschieden sind.

In Fig. 7 sind die Kreisform (A) und der Kerbungsgrad (B) erläutert, und die Projektion des Umfangsprofils eines Teilchens gemäß der Elektronenmikroskopmethode ist dargestellt. Der Umkreis 1 und der einbeschriebene Inkreis 2 dieses Umfangsprofils sind gezeigt. Die Kreisform (A) wird gemäß der vorgenannten Formel I aus dem Radius r_1 des Umkreises 1 und dem Radius r_2 des Inkreises 2 bestimmt. Dabei hat die Kreisform (A) die folgende Bedeutung: Im Fall eines wahren Kreises ist die Kreisform (A) gleich 1, weil $r_1 = r_2$ ist. Da das Umfangsprofil des Teilchens vom wahren Kreis abweicht, nimmt die Differenz zwischen r_1 und r_2 zu und die Kreisform (A) ist kleiner als 1. Der Kerbungsgrad (B) wird aus dem Abstand (der Tiefe) Δr in radialer Richtung zwischen der Spitze und dem Tal des eingekerbten Profils des Teilchens gemäß der Formel II bestimmt. Dieser Kerbungsgrad (B) ist ein Wert, der die Oberflächenrauheit durch Kerben angibt.

Bei den erfindungsgemäßen Teilchen liegt die Kreisform (A) im Bereich von 0,90 bis 1,0, insbesondere bei 0,95 bis 1,0. Der Kerbungsgrad (B) liegt im Bereich von 1 bis 10%, insbesondere im Bereich von 1,5 bis 5%. Dies ist ein weiteres wesentliches Kennzeichen der erfindungsgemäßen Teilchen. Wenn die Kreisform (A) zu klein ist und unterhalb des vorgenannten Bereichs liegt, gehen die charakteristischen Eigenschaften der kugelförmigen Teilchen, wie die gute Fließfähigkeit und die hohe Schüttdichte, verloren. Auch ist dann beispielsweise die Dispergierbarkeit in Harzen verschlechtert. Der Kerbungsgrad (B) hat einen großen Einfluß auf die Grenzflächeneigenschaften, die beim Einsatz der Teilchen auf verschiedenen Gebieten zwischen den Teilchen und anderen Stoffen wirksam sind. Wenn beispielsweise die erfindungsgemäßen Teilchen in ein Harz eingearbeitet werden und das erhaltene Gemisch geformt wird, kann sogar beim Ziehen oder Recken einer daraus hergestellten Folie oder eines ähnlichen Gegenstands, die Bildung von Poren unter Kontrolle gehalten und eine Folie mit hervorragender Transparenz gebildet werden, da das Harz durch die eingekerbte Oberfläche mit den Teilchen eng verbunden ist. Wenn der Kerbungsgrad (B) zu niedrig ist und unterhalb des vorgenannten Bereichs liegt, verschlechtert sich die Verträglichkeit der Teilchen mit Harzen. Übersteigt der Kerbungsgrad (B) den vorgenannten Bereich, wird die Festigkeit der Teilchen selbst verschlechtert oder es erhöht sich der Abrieb einer Vorrichtung oder eines Gegenstands, die in Kontakt mit den Teilchen kommen. Wenn die Teilchen als Träger für langwirtschaftliche Chemikalien oder andere chemische Stoffe eingesetzt werden und der Kerbungsgrad (B) innerhalb des vorgenannten Bereichs liegt, zeigt sich eine in vorteilhafter Weise verbesserte Fähigkeit als Träger. Dieser Vorteil wird in ähnlicher Weise erreicht, wenn die erfindungsgemäßen Teilchen als Adsorbents in der Chromatographie benutzt werden.

Bei den erfindungsgemäßen Teilchen liegt die Primärteilchengröße (die Teilchengröße gemäß der photographischen Elektronenmikroskopmethode, d. h. $2r_1$) im Bereich von 0,1 bis 20 μm , insbesondere im Bereich von 0,3 bis 10 μm . Die erfindungsgemäßen Teilchen zeichnen sich dadurch aus, daß die Primärteilchengröße innerhalb des vorgenannten Bereichs relativ klein ist, obwohl die einzelnen Teilchen eine definierte Kugelgestalt aufweisen. Wenn die Primärteilchengröße zu klein ist und unterhalb des vorgenannten Bereichs liegt, tritt leicht eine sekundäre Aggregation ein und es können keine guten Ergebnisse erzielt werden. Wenn die Primärteilchengröße den vorgenannten Bereich überschreitet, eignen sich die Teilchen nicht als Harzfüllstoff.

Die erfindungsgemäßen Teilchen können entweder in einem Zustand eingesetzt werden, in dem die Primärteilchengröße sehr einheitlich und die Teilchengrößenverteilung sehr eng ist, oder sie können in einem Zustand benutzt werden, in dem die Primärteilchengröße über einen breiten Bereich verteilt ist. Dies hängt vom beabsichtigten Zweck ab. Im ersteren Fall kann die Standardabweichung der Primärteilchengröße weniger als 0,85, insbesondere weniger als 0,5, betragen.

Die erfindungsgemäßen Teilchen sind relativ dicht. Die Schüttdichte liegt im allgemeinen im Bereich von 0,2 bis 1,2 g/ml, insbesondere im Bereich von 0,4 bis 1,0 g/ml, und hängt in gewissem Umfang von der Teilchengröße ab. Die spezifische Oberfläche (BET) der kugelförmigen Teilchen ist kleiner als 400 m^2/g , insbesondere kleiner als 300 m^2/g , und hängt bis zu einem gewissen Umfang von der Teilchengröße oder dem Kerbungsgrad (B) der Oberfläche ab.

Das im Rahmen der Erfindung eingesetzte amorphe Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid hat die nachfolgende Zusammensetzung, welche in einem gewissen Umfang in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren unterschiedlich ist.

Bestandteil	allgemeiner Bereich, Gew.-%	bevorzugter Bereich, Gew.-%
SiO_2	60 bis 99,99	70 bis 99,99
Al_2O_3	0 bis 25	0 bis 15
Na_2O	0 bis 12	0 bis 4
Glühverlust	unter 15	unter 13

Wenn die erfindungsgemäßen Teilchen in eine wässrige Dispersion mit einer Feststoffkonzentration von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden, so kann die Viskosität durch Erhitzen auf 10 bis 20 $^\circ\text{C}$ auf einen Wert von 1 bis 10 cP eingestellt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden kugelförmige Teilchen angegeben, die aus einem röntgendiffraktometrisch im wesentlichen amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von 6 bis 30 und einem Na_2O -Gehalt von weniger als 2,0 Gew.-% bestehen, wobei die Teilchen beim Lagern in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% während 24 h eine Feuchtigkeitsabsorption von weniger als 13% zeigen. Da die Teilchen dieser Art eine sehr niedrige Feuchtigkeitsabsorption haben, wenn sie in ein Harz oder einen Kautschuk eingearbeitet sind, wird bei der Verarbeitung eine Blasenbildung unter Kontrolle gehalten. Deshalb sind diese Teilchen als Füllstoff für Polymere besonders wertvoll.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden kugelförmige Teilchen angegeben, die aus röntgendiffraktometrisch im wesentlichen amorphem Siliciumdioxid mit einem SiO_2 -Gehalt von mindestens 85 Gew.-% bestehen, wobei die Teilchen beim Lagern in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% während 24 h eine Feuchtigkeitsaufnahme von 5 bis 25 Gew.-% zeigen. Da die Teilchen dieser Art eine höhere Feuchtigkeitsabsorption und eine höhere Oberflächenaktivität als die vorgenannten kugelförmigen amorphen Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen haben, eignen sie sich besonders gut als Füllstoff für Kosmetika.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchen werden zuerst Zeolith-Teilchen gebildet, die ein Röntgenbeugungsmuster gemäß einem Zeolith des Typs P aufweisen und bei denen einzelne Teilchen insgesamt eine definierte Kugelgestalt sowie eine eingekerbte Oberfläche haben.

Zeolith-Teilchen des Typs P in Kugelgestalt sind bekannt. Bei üblichen Syntheseverfahren wird ein Zeolith des Typs P als Nebenprodukt gebildet, wenn Zeolithe der Typen X und Y synthetisiert werden. Es ist kein Verfahren bekannt, mit dem nur Zeolith des Typs P in Form von kugelförmigen Teilchen wirtschaftlich synthetisiert werden kann. Es wurde im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung gefunden, daß Zeolith des Typs P dadurch synthetisiert werden kann, daß man Natriumsilicat oder aktives Kieselsäuregel, Natriumaluminat und Natriumhydroxid in den nachfolgend angegebenen Molverhältnissen mischt, um ein Gel eines Alkalimetallaluminosilicats zu bilden, dieses Gel homogenisiert und bei einer Temperatur von 85 bis 200°C unter Atmosphärendruck oder unter hydrothermalen Bedingungen eine Kristallisation herbeiführt.

Molverhältnisse zur Bildung eines Zeoliths des Typs P

Komponentenverhältnis	allgemeines Molverhältnis	bevorzugtes Molverhältnis
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,2 bis 8	0,5 bis 2,0
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3 bis 20	4 bis 10
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	20 bis 200	30 bis 100

Der gebildete Zeolith wird mit Wasser gewaschen. Es wird derart klassiert, daß die gewünschte Teilchengröße erhalten wird, und der Zeolith wird dann einer Säurebehandlung unterworfen, wie nachfolgend beschrieben ist.

Um amorphe Siliciumdioxid- oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen mit einer sehr guten Kreisform (A) herzustellen, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, einen Zeolith des Typs P als Ausgangsstoff einzusetzen. Dessen chemische Zusammensetzung ist wie folgt:

Komponente	Gew.-%
SiO_2	40 bis 70
Al_2O_3	15 bis 30
Na_2O	8 bis 20
H_2O	0 bis 20

Aus der vorgenannten chemischen Zusammensetzung ist ersichtlich, daß der erfindungsgemäß als Ausgangsstoff verwendete Zeolith insofern vorteilhaft ist als das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis groß und die Menge der abzutrennenden Al_2O_3 -Komponente klein ist.

Erfindungsgemäß werden die vorgenannten Zeolith-Teilchen einer ein- oder mehrstufigen Säurebehandlung unterworfen, um die Natriumkomponente oder die Natrium- und die Aluminiumoxid-Komponente ausreichend abzutrennen und den Zeolith amorph zu machen. Es wurde gefunden, daß die Teilchen röntgendiffraktometrisch amorph werden, wenn mindestens 0,3 Mol.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Mol.-%, der Na_2O -Komponente aus dem Zeolith des Typs P abgetrennt werden. Dementsprechend können durch Abtrennen der Natriumkomponente in einer Menge, welche die obengenannte Untergrenze überschreitet, kugelförmige Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-Teilchen erhalten werden. Wenn weiterhin die Aluminiumoxidkomponente durch Säurebehandlung abgetrennt wird, kommt man zu kugelförmigen Siliciumdioxidteilchen.

Für die Säurebehandlung kann eine anorganische oder eine organische Säure ohne Beschränkung eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Verwendung einer Mineralsäure, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure, bevorzugt. Die Säure wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung zum Neutralisieren des Zeoliths oder zum Eluieren der Aluminiumoxidkomponente benutzt.

Die Säurebehandlung wird vorzugsweise durch Herstellen einer wäßrigen Aufschlämmung des Zeoliths und

der Aufschlämmung durchgeführte

wieder zur alkalischen Seite und wird schließlich stabil. Vorzugsweise wird die Neutralisation so durchgeführt, daß dieser stabile pH-Wert bei 2,0 bis 7,0, insbesondere bei 3,5 bis 7,0, liegt. Wenn dieser pH-Wert diesen Bereich überschreitet, ist es schwierig, die alkalische Komponente aus dem Zeolith abzutrennen und ihn amorph zu machen. Wenn der stabile pH-Wert unter dem vorgenannten Bereich liegt, ist es schwierig, die Säurebehandlung durchzuführen und gleichzeitig die gewünschte Kugelgestalt der gebildeten Teilchen beizubehalten. Bezüglich der anderen Bedingungen der Säurebehandlung werde eine Temperatur von 20 bis 100°C und eine Konzentration der Zeolith-Teilchen in der Aufschlämmung von 5 bis 30 Gew.-% bevorzugt.

Die Säurebehandlung kann in einer, in zwei oder in mehr Stufen durchgeführt werden. Wenn beispielsweise nur die Natriumkomponente abgetrennt wird, reicht eine einstufige Behandlung aus. Für den Fall, daß außer der Natriumkomponente auch die Aluminiumoxidkomponente abgetrennt wird, ist eine mehrstufige Behandlung, z. B. eine Behandlung mit zwei oder drei Stufen, zweckmäßig. Im letzteren Fall wird vorzugsweise ein Verfahren angewandt, bei dem die Natriumkomponente in dem Zeolith durch die erste Säurebehandlung abgetrennt sowie das säurebehandelte Produkt getrocknet oder calciniert und dann der nachfolgenden Säurebehandlung unterworfen wird, um mindestens einen Teil der Aluminiumoxidkomponente abzutrennen. Das dazwischenliegende Trocknen oder Calcinieren wird derart durchgeführt, daß ein Zerfall der Teilchen bei der nachfolgenden Säurebehandlung verhindert wird. Diese Wirkung dürfte auf das durch das Trocknen oder Calcinieren verursachte Schrumpfen der Teilchen zurückzuführen sein.

Die erhaltenen kugelförmigen Teilchen aus amorphem Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid-Aluminiumoxid werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und calciniert um das Endprodukt zu erhalten.

Wenn nach dem Lagern der Teilchen in einer Atmosphäre mit einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 90% während 24 h die Wasserabsorption gemessen wird, beträgt sie für den als Ausgangsstoff eingesetzten Zeolith des Typs P 20 bis 25 Gew.-%, was eine für den Zeolith naturgemäße Größenordnung ist. Im Gegensatz dazu beträgt die unter den gleichen Bedingungen bestimmte Wasserabsorption der erfindungsgemäßen Siliciumdioxid-Aluminium-Teilchen weniger als 13 Gew.-%, und die Wasserabsorption der erfindungsgemäßen Siliciumdioxid-Teilchen liegt bei 5 bis 25 Gew.-%. Dies bedeutet, daß beim Einarbeiten der erfindungsgemäßen Teilchen in verschiedene Harze, insbesondere in thermoplastische Harze, eine durch absorbiertes Wasser verursachte Blasenbildung in der Stufe des Verformens des Harzes unter Kontrolle bzw. kleingehalten werden kann. Auch in dieser Hinsicht sind die erfindungsgemäßen Teilchen als Harzfüllstoff vorteilhaft.

Die erfindungsgemäßen Teilchen werden vorzugsweise oberflächenbehandelt oder oberflächenbeschichtet, und zwar je nach Bedarf mit Metallseifen, Harzsäureseifen, Harzen, Wachsen, Kupplungsmitteln auf der Basis von Silanen oder derartigen Mitteln mit einem Titangehalt oder Siliciumdioxid.

Die erfindungsgemäßen Teilchen können in verschiedene Harze eingearbeitet werden, z. B. in Olefinharze, wie Polypropylen, Polyethylen, ein kristallines Propylen-Ethylen-Copolymer, ein ionenvernetztes Olefinocopolymer, ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, thermoplastische Polyester, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat, Polyamide, wie Polyamid 6 (6-Nylon) und Polyamid 6.6 (6.6-Nylon), chlorhaltige Harze, wie Vinylchlorid- und Vinylidenchloridharze, Polycarbonate, Polysulfone und Polyacetale. Geformten Gegenständen aus diesen Harzen, z. B. biaxial gereckten Folien, können gute Gleit- oder Antiblocking-Eigenschaften verliehen werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Teilchen als Füllstoffe oder Verstärker für wärmehärtende Formharze, Beschichtungen oder Anstrichmittel oder als keramische Substrate verwendet werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Teilchen als anorganische Füllstoffe für elektroviskose Flüssigkeiten dienen, die ein elektrisch leitfähiges Öl und einen darin dispergierten anorganischen Stoff enthalten. Solche Flüssigkeiten werden z. B. für Kupplungen, hydraulische Druckventile und stoßabsorbierende Systeme eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Teilchen sind auch wertvoll als Träger für kosmetische Grundstoffe, wie Puder- und Flüssigkeits- oder Pastengrundlagen, z. B. für Babypuder und -cremes, Arzneimittel, landwirtschaftliche Chemikalien, Duftstoffe und Aromastoffe. Weiterhin können sie als Träger für verschiedene chromatographische Materialien verwendet werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Unter Einsatz von handelsüblichem Wasserglas der Reagenzqualität (Natriumsilicat Nr. 3, $\text{SiO}_2 = 27$ Gew.-%, $\text{Na}_2\text{O} = 9,0$ Gew.-%), Natriumaluminat ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,5$ Gew.-%, $\text{Na}_2\text{O} = 15,5$ Gew.-%) und Natriumhydroxid wurden eine verdünnte Lösung von Natriumsilicat und eine Lösung von Natriumaluminat derart hergestellt, daß die Gesamtmenge 16 kg betrug und die folgenden Molverhältnisse vorlagen:

$$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,7$$

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,0$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 80$$

In einem Behälter aus korrosionsbeständigem Stahl mit einem Fassungsvermögen von etwa 25 l wurden 8,3 kg der wässrigen Natriumsilicatlösung langsam unter Rühren mit 7,8 kg der verdünnten Natriumaluminatlösung gemischt, um ein vollkommen homogenes Gel aus Natriumaluminosilicat zu bilden. Anschließend wurde die Temperatur des Gels unter kräftigem Rühren auf 90°C erhöht. Bei dieser Temperatur wurde während einer Zeitspanne von 45 min eine Vulkanisation bewirkt.

Bei Säuretitration von der 1. Form

tion von 43 Gew.-%. Der Kuchen wurde mit so viel Wasser versetzt, daß sich eine Feststoffkonzentration von 10 Gew.-% ergab, und der Feststoff wurde ausreichend dispergiert. Unter Einsatz eines kleinen Hydrozyklons wurde mehrere Male klassiert, um einen Ausgangsstoff zu erhalten, der einer ersten Stufe der Säurebehandlung unterworfen werden sollte. Die so hergestellte Aufschlämmung wurde in einem Ofen während 24 h bei 80°C getrocknet. Fig. 3 zeigt eine elektronenmikroskopische Photographie des getrockneten Produkts, und in Fig. 6 ist ein Röntgenbeugungsmuster davon dargestellt. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des erhaltenen Pulvers (Probe 1-1) sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Dann wurden 3 l der naßklassierten Aufschlämmung in einen Becher mit einem Fassungsvermögen von 5 l gegeben und unter Rühren allmählich mit etwa 1,3 l verdünnter Schwefelsäure bis auf eine Konzentration von 10 Gew.-% verdünnt. Dann wurde das Gemisch 1 h gerührt, und der Feststoff wurde durch Saugfiltration von der Mutterlauge abgetrennt sowie mit Wasser ausreichend gewaschen. Der Kuchen wurde in einem elektrischen Thermostattrockner, der während 24 h auf eine Temperatur von 80°C gehalten wurde, getrocknet. Das Röntgenbeugungsmuster des getrockneten Produkts ist in Fig. 2 dargestellt. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Pulvers (Probe 1-2) sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Anschließend wurden etwa 300 g des getrockneten Pulvers während 2 h bei einer Temperatur von 450°C calciniert und natürlich abgekühlt. 200 g des calcinierten Pulvers wurden in einen Becher mit einem Fassungsvermögen von 2 l eingebracht und mit 1200 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wurde gerührt und mittels eines Magnetrührers während 30 min dispergiert.

Anschließend wurde die Dispersion allmählich mit 110 oder 270 ml Schwefelsäure der Reagenzqualität, die auf eine Konzentration von 50 Gew.-% verdünnt war, versetzt. Die Schwefelsäuremenge entsprach 2 oder 5 Mol pro Mol der Summe aus Al_2O_3 und Na_2O in dem Pulver. Dann wurde die Temperatur auf etwa 90°C erhöht. Während 30 min nach der Schwefelsäurezugabe wurde gerührt, und die Temperatur wurde allmählich erhöht, so daß sich eine Behandlung bei einer Temperatur von 98°C während 2 h ergab.

Der Feststoff wurde durch Saugfiltration von der Mutterlauge abgetrennt und mit der fünffachen Menge an reinem Wasser, bezogen auf die Menge der Mutterlauge, ausreichend gewaschen. Man erhielt einen Kuchen aus kugelförmigen Siliciumdioxid-Teilchen. Dieser wurde in einem elektrischen Thermostattrockner während 24 h bei einer Temperatur von 110°C getrocknet und dann unter Einsatz einer Probenmühle in üblicher Weise pulverisiert, wobei ein Pulver aus kugelförmigen Siliciumdioxid-Teilchen anfiel. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des so gebildeten Pulvers (Proben 1-3 und 1-4) sind in der Tabelle I zusammengefaßt.

Es wurde eine elektronenmikroskopische Photographie des Pulvers (Probe 1-4) nach zweistündigem Calcinieren bei einer Temperatur von 450°C angefertigt, und die Korngrößen von 100 Teilchen auf der Photographie wurden gemessen. Die erhaltene Teilchengrößenverteilung ist in Fig. 8 dargestellt. Die Standardabweichung (σ) betrug 0,418. Eine typische elektronenmikroskopische Photographie der Teilchen zeigt Fig. 1. Von diesen Photographien wurde die Kreisform (A) für 5 Punkte gemäß der vorstehenden Formel I bestimmt, worin der Umkreisradius r_1 und der Inkreisradius r_2 in μm eingesetzt wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Weiterhin wurde aus den elektronenmikroskopischen Photographien der Kerbungsgrad (B) für 5 Punkte gemäß der vorstehenden Formel II bestimmt, worin der radiale Abstand zwischen der Spitze und dem Tal sowie der Umkreisradius in μm eingesetzt wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Mießmethoden

In den Beispielen wurden die Eigenschaften

1. Packungsdichte
2. spezifische Oberfläche
3. Ölabsorption
4. Weißgrad
5. pH-Wert
6. Teilchengröße durch Elektronenmikroskop
7. Röntgenbeugung
8. chemische Zusammensetzung
9. Feuchtigkeitsabsorption
10. durchschnittliche Teilchengröße

nach folgenden Methoden bestimmt:

1. Packungsdichte

Die Packungsdichte wurde gemäß der Methode JIS K-6220 6—8 bestimmt.

2. Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode gemessen (Gerät "Sorptomatic Series 1800" von der Firma Caeroeruba Co.).

3. Ölabsorption

Die Ölabsorption wurde gemäß der Methode JIS K-5101 19 gemessen.

4. Weißgrad

Der Weißgrad wurde gemäß der Methode JIS P-8122 gemessen.

5. pH-Wert

Der pH-Wert wurde gemäß der Methode JIS K-5101 24 A gemessen.

6. Teilchengröße durch Elektronenmikroskop

Eine entsprechende Probenmenge des feinen Pulvers wurde auf eine Metallplatte aufgebracht und ausreichend verteilt. Das Pulver wurde mittels einer Metallbeschichtungsvorrichtung (Ion Sputter Model E-101 von Hitachi) metallbeschichtet, um eine zu photographierende Probe zu erhalten. Es wurden unter Einsatz eines abtastenden Elektronenmikroskops (Modell S-570 von Hitachi) in üblicher Weise verschiedene elektronenmikroskopische Photographien angefertigt, wobei das Gesichtsfeld verändert wurde. Von jedem Gesichtsfeld wurden aus den Bildern der kugelförmigen Teilchen typische Teilchenbilder ausgewählt, und der Durchmesser des Teilchenbildes wurde gemessen und im vorliegenden Zusammenhang als "Primärteilchendurchmesser" angegeben.

7. Röntgenbeugung

Eine Probe wurde zuerst durch ein Standardsieb mit einer Sieböffnung von 0,074 mm (200 mesh) hindurchgeführt und in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 5 h bei einer Temperatur von 80°C getrocknet. Man ließ die Probe in einem Exsiccator natürlich abkühlen. Unter folgenden Bedingungen wurde dann zur Identifizierung der Kristallform die Röntgenbeugung bestimmt.

a. Vorrichtung

Es wurde eine handelsübliche Röntgenbeugungsvorrichtung mit Goniometer und Ratemesser benutzt (Vorrichtung von Rigaku Denki, mit Goniometer PMG-S 2 und Ratemesser ECP-D 2).

b. Meßbedingungen

Antikathode: Cu

Filter: Ni

Spannung: 35 kV

Strom: 20 mA

Endwert der Zählkala: 4×10^3 C/S

Zeitkonstante: 1 s

Papiergeschwindigkeit: 1 cm/min

Abtastgeschwindigkeit: 1°/min

Beugungswinkel: 1°

Spaltbreite: 0,15 mm

Meßbereich: $2\theta = 5$ bis 40°

8. Chemische Zusammensetzung

Der Glühverlust (GV), das Siliciumdioxid (SiO_2), das Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Natriumoxid (Na_2O) wurden gemäß der Methode JIS M-8852 bestimmt. Wenn der Gehalt an Aluminiumoxid und an Natriumoxid nur im Spurenbereich lag, wurde auch die Atomabsorptionsspektroskopie angewandt.

9. Feuchtigkeitsabsorption

Ein Wägekolben der Größe 40 mm x 40 mm, dessen Gewicht gemessen worden war, wurde mit etwa 1 g der Probe beschickt. Die Probe wurde in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 3 h bei einer Temperatur von 150°C getrocknet und dann in einem Exsiccator natürlich abgekühlt. Das Gewicht der Probe wurde genau bestimmt, und die Probe dann in einen Exsiccator gegeben, dessen relative Feuchtigkeit vorher mit Schwefelsäure auf 90% eingestellt worden war. Die Gewichtszunahme nach 24 h wurde gemessen und als "Feuchtigkeitsabsorption" bezeichnet.

10. Durchschnittliche Teilchengröße

Eine genaue abgewogene Probenmenge von 1 g wurde in einen Becher mit einem Fassungsvermögen von 200 ml eingebracht und mit 150 ml deionisiertem Wasser versetzt. Die Probe wurde durch Rühren unter Ultraschallvibration dispergiert. Die kumulative Teilchengrößenverteilung wurde mittels eines Colter-Zählers (Modell TAI I) und einem Öffnungsröhr von 50µ bestimmt. Die durchschnittliche Teilchengröße wurde aus dem Diagramm der kumulativen Teilchengrößenverteilung ermittelt.

Tabelle I

Eigenschaft	Probe Nr				5
	1-1	1-2	1-3	1-4	
Packungsdichte (g/ml)	0,77	0,76	0,79	0,81	
Spezifische Oberfläche nach BET (m ² /g)	—	31	195	283	10
Ölabsorption (ml/100 g)	46	46	48	58	
Weißgrad nach Hunter-Reflexionsmethode (%)	96,6	96,5	96,4	96,8	
pH-Wert einer 5%igen Suspension (25°C)	10,9	8,9	7,8	4,8	15
Teilchengröße durch Elektronenmikroskop (µm)	4,5; richtig kugelförmig	4,0; richtig kugelförmig	4,0; richtig kugelförmig	3,8; richtig kugelförmig	
Kristallform durch Röntgenbeugungsmessung	Form von Zeolith P	amorph	amorph	amorph	20
Chemische Zusammensetzung des bei 110°C getrockneten Produkts (Gew.-%)					
GV	11,77	9,51	9,32	7,38	
SiO ₂	51,88	56,72	76,5	92,46	25
Al ₂ O ₃	22,66	24,95	10,2	0,18	
Na ₂ O	13,60	8,76	3,70	0,01	
Gesamt	99,91	99,94	99,72	100,03	30
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Molverhältnis	3,89	3,86	7,5	8,73	
Feuchtigkeitsabsorption bei 90% rel. Feuchtigkeit in 24 h (Gew.-%)*	19,1 (12,5)	9,6 (4,3)	9,8 (5,1)	22,7 (14,6)	
Ausbeute (%)**	100	93,6	88,2	63,2	35
Durchschnittliche Teilchengröße D ₅₀ (µm)	4,7	4,3	4,1	3,9	

*) Die Werte in der Klammer geben die Feuchtigkeitsabsorption eines während 1 h bei 500°C calcinierten Pulvers an
 **) Die Ausbeute wurde aus der Menge an erhaltenem Pulver in Form des Anhydrids berechnet.

Tabelle II

Umkreisradius r ₁ (mm)	Inkreisradius r ₂ (mm)	Abstand Δ zwischen Spitze und Tal (mm)	Kreistorm (A)	Kerbungsgrad (B) (%)	Bemerkung	45
19,35	18,10	0,8	0,967	4,1	Fig. 1	
18,50	17,55	0,6	0,974	3,2		
19,00	18,50	0,4	0,987	2,1		
21,10	19,75	0,6	0,967	2,8		
18,85	18,40	0,9	0,988	4,8		
Mittelwert	Mittelwert	Mittelwert	0,9766	3,4		55

Vergleichsbeispiel 1

Die Aufschlämme der gemäß Beispiel 1 hergestellten Probe 1-1, das durch Trocknen dieser Aufschlämme in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 24 h bei 80°C erhaltene Produkt sowie das durch Calcinieren dieses getrockneten Produkts während 2 h bei 500°C erhaltene Produkt wurden gemäß Beispiel 1 mit Schwefelsäure behandelt, deren Menge 5 Mol pro Mol der Summe aus Al₂O₃ und Na₂O betrug. Bei jeder dieser Proben konnte kugelförmiges Siliciumdioxid in einer Ausbeute von über 1% nicht erhalten werden.

Beispiel 2

Ein feinverteiltes Kieselsäuregel, erhalten durch Säurebehandlung von saurem Ton (hergestellt in Nakajo,

Niigata Prefecture, Japan), der ein Smektit-Ton ist, wurde als silicathaltiger Ausgangsstoff hergestellt. Das Verfahren zur Gewinnung dieses Kieselsäuregels wird nachfolgend beschrieben.

Es wurde gefunden, daß der in Nakajo, Niigata Prefecture, Japan, hergestellte saure Ton im natürlichen Zustand 45 Gew.-% Wasser enthält und in seinen Hauptkomponenten aus 72,1 Gew.-% SiO_2 , 14,2 Gew.-% Al_2O_3 , 3,87 Gew.-% Fe_2O_3 , 3,25 Gew.-% MgO und 1,06 Gew.-% CaO besteht sowie einen Glühverlust des bei 110°C getrockneten Produkts von 3,15 Gew.-% aufweist. Dieser saure Ton als Ausgangsstoff wurde in Säulen mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 5 bis 20 mm geformt. 1250 kg (als Trockenprodukt) des geformten Tons wurden in einen mit Blei ausgekleideten hölzernen Behälter mit einem Fassungsvermögen von 5 m³ gegeben und mit 3300 l einer 47 gew.-%igen wäßrigen Schwefelsäurelösung versetzt. Das Gemisch wurde auf 90°C erhitzt. Auf diese Weise wurde der Ton im Granulatzustand während 40 h mit Säure behandelt. Das Sulfat der Ausgangskomponente, die mit der Schwefelsäure reagiert hatte, wurde durch Dekantieren abgetrennt und unter Verwendung einer verdünnten wäßrigen Schwefelsäure sowie Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, bis darin keine Schwefelsäurereste mehr gefunden wurden, wobei man ein säurebehandeltes Granulat erhielt.

Die Analyseergebnisse der chemischen Zusammensetzung des säurebehandelten Produkts nach 2stündigem Trocknen bei einer Temperatur von 110°C waren wie folgt:

Glühverlust (1000°C: 1 h): 3,75 Gew.-%

SiO_2 : 94,34 Gew.-%

Al_2O_3 : 1,16 Gew.-%

Fe_2O_3 : 0,16 Gew.-%

MgO : 0,18 Gew.-%

Die Konzentration des vorgenannten aktiven Kieselsäuregels wurde auf 20 Gew.-% eingestellt, und das Gel wurde in einer Kugelmühle naß pulverisiert, um die aus Kieselsäure bestehende Ausgangskomponente zu erhalten.

Unter Einsatz der vorgenannten Aufschlämmung des aktiven Kieselsäuregels sowie von Natriumaluminat der Reagenqualität ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 22,5$ Gew.-%, $\text{Na}_2\text{O} = 15,5$ Gew.-%) und Natriumhydroxid wurden eine verdünnte Aufschlämmung von aktivem Kieselsäuregel und eine verdünnte Lösung von Natriumaluminat derart hergestellt, daß die Gesamtmenge 16 kg betrug und folgende Molverhältnisse vorlagen:

$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,55$

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,0$

$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 65$

Gemäß Beispiel 1 wurde die Kristallisation durchgeführt. Das Klassieren erfolgte unter Verwendung eines Hydrozyklons, um einen Ausgangsstoff zu erhalten, welcher der ersten Stufe der Säurebehandlung (Probe 2-1) unterworfen werden sollte.

Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des derart gewonnenen Pulvers sind in der Tabelle III zusammengefaßt. Die mittels eines Elektronenmikroskops bestimmte Primärteilchengröße betrug etwa 1,5 µm. Es wurde gefunden, daß das Pulver aus kugelförmigen Teilchen mit hervorragender Dispergierbarkeit bestand.

Das Pulver wurde dann gemäß Beispiel 1 der ersten Stufe der Säurebehandlung unterworfen und getrocknet. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des erhaltenen Pulvers (Probe 2-2) sind in der Tabelle III zusammengefaßt.

Das getrocknete Pulver wird während 2 h bei einer Temperatur von 450°C calciniert und gemäß Beispiel 1 der zweiten Stufe der Säurebehandlung unterworfen, wobei Schwefelsäure in einer Menge von 3,8 oder 5 Mol pro Mol der Summe aus Al_2O_3 und Na_2O eingesetzt wird. Anschließend wird mit Wasser gewaschen. Eine elektronenmikroskopische Photographie mit 10 000facher Vergrößerung des Pulvers (Proben 2-3 und 2-4), erhalten durch Trocknen des Kuchens, zeigt Fig. 9. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Pulvers sind in der Tabelle III zusammengefaßt. Gemäß Beispiel 1 wurden die Kreisförmigkeit (A) und der Keilungsgrad (B) für 5 Punkte aus einer Photographie mit 30 000facher Vergrößerung bestimmt.

Tabelle III

Eigenschaft	Probe Nr.				5
	2-1	2-2	2-3	2-4	
Packungsdichte (g/ml)	0,52	0,54	0,54	0,53	
Spezifische Oberfläche nach BET (m ² /g)	—	38	200	320	10
Ölabsorption (ml/100 g)	50	51	57	62	
Weißgrad nach Hunter-Reflexionsmethode (%)	96,1	96,0	96,4	95,3	
pH-Wert einer 5%igen Suspension (25°C)	11,20	8,64	6,7	4,62	15
Teilchengröße durch Elektronenmikroskop (µm)	1,5; richtig kugelförmig	1,2; richtig kugelförmig	1,3; richtig kugelförmig	1,2; richtig kugelförmig	
Kristallform durch Röntgenbeugungsmessung	Form von Zeolith P	amorph	amorph	amorph	20
Chemische Zusammensetzung des bei 110°C getrockneten Produkts (Gew.-%)					
GV	11,74	11,21	7,80	6,90	
SiO ₂	51,18	56,21	84,8	92,86	25
Al ₂ O ₃	22,96	24,88	6,73	0,21	
Na ₂ O	14,02	7,69	0,61	0,01	
Gesamt	99,90	99,99	99,94	99,98	30
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Molverhältnis	3,79	3,84	12,6	1,52	
Feuchtigkeitsabsorption bei 90% rel. Feuchtigkeit in 24 h (Gew.-%)*	19,7 (14,3)	10,9 (5,9)	12,3 (6,4)	21,3 (15,1)	
Ausbeute (%)**	100	90,8	76,5	58,1	35
Durchschnittliche Teilchengröße D ₅₀ (µm)	1,82	1,67	1,64	1,63	

*) Die Werte in der Klammer geben die Feuchtigkeitsabsorption eines während 1 h bei 500°C calcinierten Pulvers an
 **) Die Ausbeute wurde aus der Menge an erhaltenem Pulver in Form des Anhydrids berechnet.

Tabelle IV

Kreisform (A)	Kerbungsgrad B	Bemerkung
0,981	2,4%	Mittelwert aus 5 Punkten

Vergleichsbeispiel 2

Die gemäß Beispiel 2 hergestellte Aufschlämmung der Probe 2-1, ein durch Trocknen dieser Aufschlämmung in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 24 h bei einer Temperatur von 80°C erhaltenes Produkt sowie ein durch Calcinieren dieses getrockneten Produkts während 2 h bei einer Temperatur von 500°C gewonnenes Produkt wurden gemäß Beispiel 1 der zweiten Stufe der Säurebehandlung unterworfen, wobei Schwefelsäure in einer Menge von 5 Mol pro Mol der Summe aus Al₂O₃ und Na₂O eingesetzt wurde. Bei diesen Proben konnte ein kugelförmiges Siliciumdioxid in einer Ausbeute von mehr als 0,5% nicht erhalten werden.

Beispiel 3

Gemäß Beispiel 1 wurde ein Zeolith des Typs P hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, daß das Molverhältnis zur Synthese wie folgt geändert wurde:

Na₂O/SiO₂ = 0,7
 SiO₂/Al₂O₃ = 8,0
 H₂O/Na₂O = 100

dieser Temperatur die Kristallisation während 6 h bewirkt. Der Druck betrug bei dieser Kristallisation etwa 1,96 bar über dem Atmosphärendruck (2 kg/cm² G). Anschließend wurde die Aufschümmung aus dem Behälter entnommen, und der Feststoff wurde durch Saugfiltration von der Mutterlauge getrennt und ausreichend mit Wasser gewaschen. Man erhielt 120 g eines Kuchens eines Zeoliths vom Typ P mit einer Feststoffkonzentration von 45 Gew.-%.

Die mittels eines Elektronenmikroskops bestimmte Primärteilchengröße des Zeoliths betrug etwa 1,0 µm. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Pulvers (Probe 4-1) sind in der Tabelle VI zusammengefaßt.

50 g des Pulvers wurden dann in einen Behälter mit einem Fassungsvermögen von 1 l gegeben und mit 500 ml Wasser versetzt. Das Gemisch wurde unter Rühren eines Magnetrührers allmählich mit 90 ml Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 10 Gew.-% verdünnt und dann gemäß Beispiel 1 der ersten Stufe der Säurebehandlung unterworfen. Man erhielt 40 g eines säurebehandelten Pulvers (Probe 4-2). Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Pulvers sind in der Tabelle VI zusammengefaßt.

Anschließend wurde das trockene Pulver während 2 h bei einer Temperatur von 450°C calciniert und natürlich abgekühlt. 40 g des calcinierten Pulvers wurden in einen Behälter mit einem Fassungsvermögen von 1 l eingebracht und mit 600 ml Wasser versetzt. Das Pulver wurde mittels eines Magnetrührers ausreichend gerührt und mit verdünnter Schwefelsäure mit einer Konzentration von 50 Gew.-% versetzt. Die Menge der Schwefelsäure betrug 5 Mol pro Mol der Summe aus Al₂O₃ und Na₂O in dem Pulver. Die Behandlung wurde während 2 h bei einer Temperatur von 98°C durchgeführt.

Die Nachbehandlung erfolgte wie in Beispiel 1. Man erhielt etwa 20 g kugelförmiger Teilchen aus Siliciumdioxid (Probe 4-3) mit einer mittels eines Elektronenmikroskops gemessenen Primärteilchengröße von etwa 0,8 µm.

Eine elektronenmikroskopische Photographie der kugelförmigen Teilchen zeigt Fig. 11. Die Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung des Pulvers sind in der Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

Eigenschaft	Probe Nr.		
	4-1	4-2	4-3
Packungsdichte (g/ml)	0,45	0,41	0,38
Spezifische Oberfläche nach BET (m ² /g)	—	81	320
Ölabsorption (ml/100 g)	50	55	61
Weißgrad nach Hunter-Reflexionsmethode (%)	95,4	95,6	95,1
pH-Wert einer 5%igen Suspension (25°C)	11,2	8,8	4,5
Teilchengröße durch Elektronenmikroskop (µm)	1,0; richtig kugelförmig	0,8; richtig kugelförmig	0,8; richtig kugelförmig
Kristallform durch Röntgenbeugungsmessung	Form von Zeolith P	amorph	amorph
Chemische Zusammensetzung des bei 110°C getrockneten Produkts (Gew.-%)			
GV	12,13	10,45	9,08
SiO ₂	51,73	56,61	90,72
Al ₂ O ₃	23,00	25,01	0,21
Na ₂ O	13,88	7,91	0,01
Gesamt	100,74	99,98	100,02
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Molverhältnis	3,82	3,85	734
Feuchtigkeitsabsorption bei 90% rel. Feuchtigkeit in 24 h (Gew.-%)*	19,0	9,1	23,1
Ausbeute (%)**	100	88,3	51,3
Durchschnittliche Teilchengröße D ₅₀ (µm)	1,32	1,30	1,27

*) Die Werte in der Klammer geben die Feuchtigkeitsabsorption eines während 1 h bei 500°C calcinierten Pulvers an.

**) Die Ausbeute wurde aus der Menge an erhaltenem Pulver in Form des Anhydrids berechnet.

Beispiel 5

Ein Behälter mit einem Fassungsvermögen von 2 l wurde mit 100 g eines Pulvers beschickt, das durch Calciniertwerden der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Probe 1-2 während 2 h bei einer Temperatur von 450°C erhalten wurde. Nach der Zugabe von 600 ml Wasser wurde das Pulver mittels eines Magnetrührers 30 min lang dispergiert. Anschließend wurden etwa 130 ml Salzsäure der Reagenzqualität (Konzentration 36 Gew.-%) hinzugefügt, was 4 Mol pro Mol der Summe aus Al_2O_3 und Na_2O in den Teilchen entsprach. Die Temperatur wurde auf 95°C erhöht, und die Behandlung wurde bei dieser Temperatur während 2 h ausgeführt. Dann wurde der Feststoff durch Saugfiltration von der Mutterlauge abgetrennt, mit Wasser in etwa dem 5fachen der Menge der Mutterlauge gewaschen, in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 24 h bei einer Temperatur von 110°C getrocknet und in einer Probenmühle pulverisiert. Man erhielt ein Pulver aus kugelförmigen Siliciumdioxidteilchen.

In ähnlicher Weise wurden kugelförmige Siliciumdioxidteilchen durch eine Behandlung mit Salzsäure der Reagenzqualität, die in einer Menge von 6 Mol (etwa 200 ml) oder 10 Mol pro Mol der Summe aus Al_2O_3 und Na_2O verwendet wurde, hergestellt.

Die chemische Zusammensetzung und die Eigenschaften der erhaltenen Pulver sind in der Tabelle VII zusammengefaßt.

Tabelle VII

	4 Mol HCl	6 Mol HCl	10 Mol HCl
Chemische Zusammensetzung des bei 100°C getrockneten Produkts (Gew.-%)			
GV	13,59	12,43	8,89
SiO_2	68,49	81,03	91,06
Al_2O_3	16,59	1,35	0,03
Na_2O	1,37	0,09	0,00
Gesamt	100,04	99,96	99,98
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis	7,02	117	5,160
Spezifische Oberfläche nach BET (m^2/g)	168	310	370
Teilchengröße durch Elektronenmikroskop (μm)	4; richtig kugelförmig	3,8; richtig kugelförmig	3,8; richtig kugelförmig
Feuchtigkeitsabsorption bei 90% rel. Feuchtigkeit in 24 h (Gew.-%)	12,7	18,9	23,7

Beispiel 6

Ein Behälter mit einem Fassungsvermögen von 500 ml wurde mit 50 g der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Probe 1-3 (Kuchen) beschickt. Nach der Zugabe von 300 ml Wasser wurde das Gemisch mit einem Rührer ausreichend dispergiert. In die Dispersion wurde eine Glaselektrode eines pH-Messers eingeführt. Dabei wurde ein pH-Wert von 4,3 gemessen.

Zu der Dispersion wurde dann eine verdünnte wäßrige Ammoniaklösung mit einer Konzentration von 5 Gew.-% gegeben, um einen pH-Wert von 11 einzustellen. Die Behandlung wurde während 1 h bei einer Temperatur von 80°C durchgeführt.

Anschließend wurde der Feststoff durch Filtration gewonnen, mit Wasser gewaschen, in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 24 h bei einer Temperatur von 110°C getrocknet und während 2 h bei einer Temperatur von 450°C calciniert. Die Änderungen der spezifischen Oberfläche und der Feuchtigkeitsabsorption sind in der Tabelle VIII (Probe 6-1) angegeben.

Die gemäß Beispiel 2 erhaltene Probe 2-3 (Kuchen) wurde, wie oben für die Herstellung der Probe 6-1 beschrieben wurde, behandelt. Die spezifische Oberfläche und die Feuchtigkeitsabsorption sind in der Tabelle VIII (Probe 6-2) angegeben.

Tabelle VIII

	Feuchtigkeitsabsorption (Gew.-%)	Spezifische Oberfläche (m^2/g)
Probe 6-1		
getrocknet	11,8	120
calciniert bei 450°C	7,6	81
Probe 6-2		
getrocknet	12,9	113
calciniert bei 450°C	8,5	45

OS 38 01 535

Anwendungsbeispiel I

Ein Gemisch aus 100 Gewichtsteilen eines Polypropylenharzes mit einem Schmelzindex von 1,9 g/10 min, 0,10 Gewichtsteilen 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, 0,05 Gewichtsteilen Calciumstearat und 0,6 Gewichtsteilen jeweils der in der Tabelle IX angegebenen Probe wurde in einer Mischvorrichtung (Supermixer) gemischt und bei einer Temperatur von 230°C pelletisiert. Das Pelletisieren erfolgte in der oben beschriebenen Weise unter Einsatz von synthetischem Siliciumdioxid (0,8 µm) oder Calciumcarbonat (Eskalon Nr. 1500) anstelle der Probe oder ohne Einsatz irgendeiner anorganischen Substanz.

Die Pellets wurden mittels eines Extruders zu einer Folie geformt. Diese wurde in der Längs- und in der Querrichtung jeweils mit einem Streckverhältnis von 6 gestreckt. Man erhielt eine gestreckte Folie mit einer Dicke von 30 µm.

Für derart erhaltene, biaxial gestreckte Folien wurden die Durchsichtigkeit, die Blockeigenschaft und die Kratzbeständigkeit gemäß den nachfolgend beschriebenen Methoden bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IX zusammengefaßt.

I. Durchsichtigkeit

Die Durchsichtigkeit wurde gemäß der Methode ASTM D-1003 bestimmt.

II. Blockeigenschaft

Zwei Folien wurden übereinandergelegt und mit 20 kg belastet. Die übereinandergelegten Folien wurden in einem Ofen während 24 h bei einer Temperatur von 40°C ruhig stehengelassen, dann wurde die für das Abschälen der beiden Folien voneinander erforderliche Kraft gemessen und als "Blockeigenschaft" bezeichnet.

III. Kratzbeständigkeit

Zwei Folien wurden übereinandergelegt und mit den Fingern gerieben. Die Kratzbeständigkeit wurde mittels des Kratzgrades nach der folgenden Skala bewertet:

- ⊙: überhaupt nicht verkratzt
- : leicht verkratzt
- △: verkratzt
- ×: beträchtlich verkratzt

In diesem Test wurden Produkte eingesetzt, die durch Calcinieren der in den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Proben 1-3, 2-1, 2-2 und 2-3 während 1 h bei einer Temperatur von 400°C (Proben 1 bis 4) erhalten wurden. Ferner wurden Produkte getestet, die sich durch Oberflächenbehandeln der calcinierten Proben 2-2 und 2-3 (Proben 5 und 6) ergaben.

Das Oberflächenbehandeln wurde in der folgenden Weise durchgeführt:

Auf einem Uhrglas mit einem Durchmesser von 10 cm wurden 50 g der Probe in dünner Schicht ausgebreitet. Auf diese Schicht wurde mittels einer kleinen Sprühhvorrichtung ein Silankuppler (SH-6040 von Toray Silicone) in einer Menge von etwa 1%, bezogen auf die Probe, aufgesprüht. Die Probe wurde ausreichend gerührt und in einem elektrisch thermostatisierten Trockner während 3 h bei einer Temperatur von 150°C behandelt, wonach die zu prüfende oberflächenbehandelte Probe erhalten wurde.

Tabelle IX

Probe des Anwendungsbeispiels (Nr.)	Probe gemäß Beispiel (Nr.)	Zugesetzte Menge (Gew.-%)	Durchsichtigkeit	Blockeigenschaft (kg/10 cm ²)	Kratzbeständigkeit
1	1-3 (400°C/1 h)	0,06	3,7	0,20	⊙
2	2-1 (400°C/1 h)	0,06	4,1	0,25	○
3	2-2 (400°C/1 h)	0,06	3,8	0,24	⊙
4	2-3 (400°C/1 h)	0,06	3,5	0,21	⊙
5	2-2 (400°C/1 h), oberflächenbehandelt	0,06	3,2	0,22	⊙
6	2-3 (400°C/1 h), oberflächenbehandelt	0,06	2,9	0,21	⊙
7	synthetisches Siliciumdioxid	0,06	4,3	0,52	○
8	CaCO ₃	0,06	7,8	0,78	×
9	ohne	0,06	2,0	4,10	⊙

Anwendungsbeispiel 2

Unter Einsatz der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Probe 1-3 wurde eine Pudergrundlage hergestellt.

5	Komponente A	Gewichtsteile
	Glimmer	38
	Talkum	10
	Titandioxid	18
	Farbpigment	5
10	Kugelförmiges Siliciumdioxid (Probe 1-3)	15
	Komponente B	
	Squalen	5,0
15	Lanolin	4,0
	Isopropylmyristat	3,0
	Oberflächenaktives Mittel	1,0
	Duftstoff	geeignete Menge

20 Die vorgegebenen Mengen an Glimmer, Talkum, Titandioxid, Farbpigment und kugelförmigem Siliciumdioxid der Komponente A wurden in einen Behälter aus korrosionsbeständigem Stahl gegeben und ausreichend gemischt. Das Gemisch wurde in einem Pulverisator zerkleinert und in einem Mischer (Henschel-Mischer) ausreichend gemischt. Ein erhitztes Gemisch aus den Bestandteilen der Komponente B wurde hinzugefügt. Das erhaltene Gesamtgemisch wurde ausreichend gemischt.

25 Die erhaltene Grundlage sowie eine von kugelförmigem Siliciumdioxid freie Grundlage wurden von 20 ausgewählten Erwachsenen im Alter von 20 bis 50 Jahren einem Vergleichstest unterworfen. Es wurde im allgemeinen die Beurteilung abgegeben, daß die das kugelförmige Siliciumdioxid enthaltende Grundlage eine bessere Ausbreitungseigenschaft als die Vergleichsgrundlage aufwies sowie ein weiches und glattes Finish ergab. Außerdem hatte die ersigennante Grundlage eine hervorragende Luftdurchlässigkeit.

30

35

40

45

50

55

60

65